ĩ

ANSWER 1 OF 1 WPINDEX (C) 2003 THOMSON DERWENT ACCESSION NUMBER: 1989-055230 [08] WPINDEX DOC. NO. CPI: C1989-024365 Lubricant for cold working of metal - contg. fatty- or TITLE: naphthenic acid and salt of oligo alpha-methyl styrene di carboxylic acid, as high pressure additive. E12 H07 M21 DERWENT CLASS: ANTON, E; GENEST, H; GRIEHL, V; RAUSCHENBACH, D; REICHERT, J; SCHIPSCHACK, K; STUBENRAUCH, D; VOGEL, H; INVENTOR(S): WEINHOLD, H; RAUSCHENBA, D; SCHIPSCHAC, K; STUBENRAUC, D; VOGEL, H R (ECOF-N) ECOFORM UMFORMTECHNIK GMBH; (DEAK) AKAD PATENT ASSIGNEE(S): WISSENSCHAFTEN DDR COUNTRY COUNT: PATENT INFORMATION: PATENT NO KIND DATE WEEK LA PG MAIN IPC \_\_\_\_\_ EP 303734 A 19890222 (198908)\* GE 8 R: AT BE DE FR GB IT NL SE EP 303734 B1 19920715 (199229) GE 10 C10M169-04 <--R: AT BE DE FR GB IT NL SE DE 3780461 G 19920820 (199235) C10M169-04 APPLICATION DETAILS: APPLICATION DATE PATENT NO KIND \_\_\_\_\_\_ EP 1987-114035 19870925 EP 1987-114035 19870925 EP 303734 A EP 303734 B1 DE 1987-3780461 19870925 DE 3780461 G EP 1987-114035 19870925 FILING DETAILS: PATENT NO KIND PATENT NO \_\_\_\_\_ DE 3780461 G Based on EP 303734 PRIORITY APPLN. INFO: EP 1987-112154 19870821 REFERENCE PATENTS: A3...8943; DE 2529892; GB 2029443; No-SR.Pub; US 2957825; US 3932287 INT. PATENT CLASSIF.: C10M169-04 MAIN: C10M103-00; C10M105-22; C10M107-20; C10M111-04; SECONDARY: C10M125-24; C10M129-42; C10M173-02; C10N040-24; C10N050-02 C10N040:24; C10N050:02; C10M103:00, C10M105:22, INDEX: C10M105:24, C10M107:20, C10M111-04; C10M105:22, C10M105:24, C10M125:24, C10M129:42, C10M129:93, C10M169-04; C10M105:22, C10M105:24, C10M125:24, C10M129:42, C10M129:93, C10M129:42, C10M129:93, C10M173-02

# BASIC ABSTRACT:

EP 303734 A UPAB: 19930923

A lubricant contains (a) fatty or naphthenic acids or salts as lube, (b) (in)organic additives acting as dispersants, adhesion promoters, film-formers, high-pressure additives or viscosity stabilisers under

dynamic conditions, (c) 0.01-30 wt.% of salts of oligo-alpha-methylstyrene dicarboxylic acids as high-pressure additive, and (d) 0-90 wt.% of

phosphate.

USE/ADVANTAGE - The claimed use of the lube is for cold-working of metals. Apples. include cold beating, thread cutting, sheet drawing, roll designing of sintered parts, stranding and bending, esp. drawing of extruded units, e.g. threads, profiles or tubes. Accurate, rapid shaping is possible. Residual lube is easily cleaned from the surface, and galvanic post-treatment is efficient. If the applied layer of lube is dried, several (e.g. 3-25) shaping processes can be carried out with only 1 application of lube.

FILE SEGMENT: CPI
FIELD AVAILABILITY: AB; DCN

MANUAL CODES: CPI: E10-C02C; H07-B; H07-G03; H07-G04; H07-G06; H07-G09;

M21-B03

(2)

# **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

- 45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: 15.07.92
- 21) Anmeldenummer: 87114035.6
- 2 Anmeldetag: 25.09.87

(1) Int. Cl.5: C10M 169/04, C10M 173/02, C10M 111/04, //(C10M111/04, 103:00,105:22,105:24,107:20), (C10M169/04,105:22,105:24, 125:24,129:42,129:93), (C10M173/02,105:22,105:24, 125:24,129:42,129:93), C10N40:24,C10N50:02

- Schmiermittel und Verfahren zur Kaltumformung metallischer Werkstoffe.
- Priorität: 21.08.87 EP 87112154
- Veröffentlichungstag der Anmeldung: 22.02.89 Patentblatt 89/08
- 45 Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung: 15.07.92 Patentblatt 92/29
- Benannte Vertragsstaaten: AT BE DE FR GB IT NL SE
- 66 Entgegenhaltungen: DE-A- 2 529 892 GB-A- 2 029 443 US-A- 2 957 825 US-A- 3 932 287
- Patentinhaber: ECOFORM Umformtechnik **GmbH** Hallwachsstrasse 3

O-8027 Dresden(DE)

2 Erfinder: Vogel, Heinz-Rüdiger, Dr. rer. nat. **Augsburger Strasse 47** O-8019 Dresden(DE) Erfinder: Genest, Harald, Dr. rer. nat. Birkenstrasse 33 O-8038 Dresden(DE) Erfinder: Reichert, Jürgen, Dipl.-Chem. Schandauer Strasse 84 O-8021 Dresden(DE) Erfinder: Schipschack, Klaus, Dipl.-Chem. Waldmüllerstrasse 13 O-8045 Dresden(DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Erfinder: Weinhold, Harri, Dr.-Ing.

Am Schäferberg 5a O-8216 Kreischa(DE)

Erfinder: Rauschenbach, Dieter

Klettestrasse 42 O-8045 Dresden(DE)

Erfinder: Griehl, Volker, Dipl.-Chem.

Block 253/5

O-4090 Halle-Neustadt(DE)

Erfinder: Anton, Elisabeth, Dr. rer. nat.

Strasse d. Solidarität 6 O-4212 Schkopau(DE) Erfinder: Stubenrauch, Dieter.

Block 121/1

O-4090 Halle-Neustadt(DE)

#### Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Schmiermittel und ein Verfahren zur Kaltumformung metallischer Werkstoffe mit einem derartigen Schmiermittel. Die Erfindung ist beispielsweise anwendbar für das Kaltwalzen, Kaltstauchen, Gewindewalzen, Ziehen von Blechteilen, Kalibrieren von Sinterteilen, Verseilen und Biegen, insbesondere für das Ziehen von strangförmigem Umformgut wie Draht, Profilen und Rohren.

Beim Kaltumformen von Draht, Profilen, Rohren und anderem Umformgut muß vor dem Umformwerkzeug auf das Umformgut ein Schmiermittel aufgetragen werden, welches den unmittelbaren Kontakt zwischen den Arbeitsflächen des Werkzeuges und der Oberfläche des Umformgutes verhindern soll. Dabei ist die Verwendung von bei Raumtemperatur flüssigen Schmiermitteln bekannt.

Als flüssige Schmiermittel werden unter anderem Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- und Zinksalze oder artverwandte Metall- bzw. Nichtmetallsalze von Säuren mit mehr als 10 C-Atomen im Molekül, vorzugsweise Calciumstearat, in organischen Lösungsmitteln, beispielsweise Benzol oder Trichlorethylen, verwendet (DE-OS 29 20 857).

Ein ähnliches System, das aus Calcium- oder Zinkstearat in einem organischen Lösungsmittel, insbesondere Benzol, Trichlorethylen, Chlor-Fluor-, Fluor-Brom-, Chlor-Brom-Fluor-Kohlenwasserstoff, Trifluoraceton oder deren Mischungen, besteht, beschreibt die DD-PS 148 012. Diese Schmiermittel ersparen zwar eine Schmiermittelträgerschicht, die durch Kalken, Phosphatieren, Oxalatieren, Boraxen, Verkupfern oder Verzinnen aufgebracht wird, nachteilig ist jedoch die Entsorgung physiologisch bedenklicher Lösungsmittel, die zum Beispiel durch Absaugen erfolgen muß und wofür spezielle Vorrichtungen erforderlich sind. Die erzielbare Oberflächenqualität des Umformgutes ist außerdem mit hohem Werkzeugverschleiß verbunden. Bei mehreren Umformstufen können wiederholte Beschichtungen erforderlich sein, so daß diese Schmiermittel nicht für Mehrfachumformungen geeignet sind.

Aus der DE-OS 34 38 525 ist auch ein Verfahren zur Kaltumformung von Metallen bekannt, bei dem zunächst auf die Metalloberfläche eine wäßrige Lösung oder Dispersion aus einem wasserlöslichen thermoplastischen Harz (Polyacrylsäure, Copolymere von Acrylsäure oder Maleinsäure mit Vinylverbindungen, Polyacrylamid, Polyvinylpyrrolidon oder Verseifungsprodukte von Polyvinylacetat) und einem Melamin/Cyanursäure-bzw. Isocyanursäure-Addukt bei einem Gewichtsverhältnis von Harz zu Addukt = 1:0,3 bis 1,2 aufgebracht, mindestens 30 Minuten bei Raumtemperatur und anschließend in der Wärme getrocknet und danach eine Metallseife (Ca-, Ba-, Zn-, Na- oder Li-Stearat, eventuell mit einem Zusatz von Calciumcarbonat, Talk, Graphit und/oder Molybdändisulfid) und/oder ein Schmieröl (handelsübliche Öle und Fette bzw. Mineralöle) aufgebracht wird.

Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß 2 Stufen mit langen Trocknungszeiten zur Aufbringung des Schmiermittels erforderlich sind. Die Verwendung von Hochdruckzusätzen, wie CaCO<sub>3</sub>, Talk, Graphit und Molybdändisulfid, erfordert zur Vermeidung von Absetzerscheinungen ein ständiges Umrühren. Es entstehen außerdem starke Umweltbelastungen, da bei den Zwischenglühungen an der Luft im Falle des Zusatzes von Molybdändisulfid schwefelsaure Gase korrosiver Art entstehen. Graphit führt auch zur direkten Verschmutzung der Anlagenteile, die dem Verfahren ausgesetzt sind. Bei Zwischenglühungen kann die Anwesenheit von Graphit zur Aufkohlung der umgeformten Werkstoffe in den Fällen führen, wo der Schmiermittelrestfilm nicht durch entsprechende Reinigungsverfahren entfernt wird, die jedoch technologisch aufwendig und deshalb wirtschaftlich ungünstig sind.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Voraussetzungen für eine hochleistungsfähige und wirtschaftlich günstige ein- oder mehrstufige Kaltumformung zu schaffen, bei der mit möglichst geringem schmierungstechnischem Aufwand ein hoher Schmiereffekt erreicht und damit auch bei schwerumformbaren Werkstoffen hohe Umformgrade und -geschwindigkeiten realisiert werden können, und die darüber hinaus eine technologisch einfache und sichere Reinigung der Oberfläche des Umformgutes von Schmiermittelresten ermöglicht, und ein dafür geeignetes Schmiermittel anzugeben.

Diese Aufgabe wird gemäß den Hauptansprüchen gelöst. Die abhängigen Ansprüche betreffen vorteilhafte Weiterbildungen.

Das erfindungsgemäße Schmiermittel, das Fett- oder Naphthensäuren und/oder deren Salze als Schmierstoff und ggf. anororganische und/oder organische Verbindungen als Zusätze enthält, die als Dispergiermittel, Haftvermittler, Filmbildner, Hochdruckzusätze bzw. unter dynamischen Bedingungen als Viskositätsstabilisatoren dienen, ist dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich Salze von Oligo-alphamethylstyroldicarbonsäuren in einer Konzentration von 0,01 bis 30 Masse-% als Hochdruckzusatz sowie 0 bis 90 Masse-% Polyphosphat enthält.

Die Oligo-alpha-methylstyroldicarbonsäuren weisen vorzugsweise endständige Carboxylgruppen auf. Geeignet sind z.B. Oligo-alpha-methylstyroldicarbonsäuren der Formel (I)

$$HOOC \longrightarrow \begin{bmatrix} CH_3 \\ C - CH_2 \\ - COOH \end{bmatrix}$$
 (1)

10

15

wobei die Einheiten des Alpha-methylstyrols jeweils 1,1-, 1,2- oder 2,2-verknüpft sind und n so gewählt ist, daß Oligomere mit einer mittleren Molekularmasse von vorzugsweise 500 bis 800 vorliegen, insbesondere ist n 3 bis 6.

Jede Einheit der Formel (I) kann bekannterweise Kopf/Kopf, Kopf/Schwanz oder Schwanz/Schwanz mit der benachbarten Einheit verknüpft sein (vgl. Elias, Makromoleküle, S. 43, Hüthig u. Wepf 1975).

Nach einer zweckmäßigen Ausgestaltung der Erfindung werden als Salze der Oligo-alpha-methylstyrol-dicarbonsäuren Alkali- und/oder Erdalkalisalze verwendet. Vorteilhaft sind für das Schmiermittel Salze solcher Oligo-alpha-methylstyrol-dicarbonsäuren, die eine mittlere Molekularmasse von 500 bis 800 und eine Carboxylfunktionalität von 1,5 bis 2 aufweisen. Die Konzentration der Salze der Oligo-alpha-methylstyrol-dicarbonsäuren beträgt vorzugsweise 2 bis 10 Masse-%. Im Falle eines Polyphosphat-Zusalzes beträgt dessen Konzentration vorzugsweise 30 bis 70 %.

Das erfindungsgemäße Schmiermittel kann entweder in trockener Form oder vorteilhaft mit einem Flüssigkeitsgehalt von 50 bis 98 Masse-%, vorzugsweise Wasser, in pastenförmigem bis flüssigem Zustand vorliegen, wobei im Falle eines pastenförmigen oder flüssigen Zustandes die Konzentration der Salze von Oligo-alpha-methylstyrol-dicarbonsäuren 0,005 bis 15 Masse-%, vorzugsweise 0,1 bis 2,5 Masse-%, und die des Polyphosphats 0 bis 45 Masse-% beträgt. Sofern ein in diesem Zustand befindliches Schmiermittel Polyphosphat enthält, beträgt dessen Konzentration vorzugsweise 1,5 bis 15 Masse-%.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Kaltumformung metallischer Werkstoffe unter Anwendung eines gattungsgemäßen Schmiermittels, bei dem erfindungsgemäß in einer Flüssigkeit bis zu 50 Masse-% Schmierstoff sowie als Zusätze 0,005 bis 15 Masse-% Salze von Oligo-alpha-methylstyrol-dicarbonsäuren und 0 bis 45 Masse-% Polyphosphat enthalten sind, wobei der Umformprozeß entweder unmittelbar innerhalb eines mit diesem Schmiermittel hergerichteten Bades oder unter Ausnutzung einer auf das Umformgut aufgebrachten, vorzugsweise getrockneten Schmiermittelschicht durchgeführt wird.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Schmiermittels besteht darin, daß sich die Salze der Oligo-alphamethylstyrol-dicarbonsäuren mit den übrigen Schmiermittelbestandteilen nach erfolgter Umformung einfach von der Umformgutoberfläche entfernen lassen. Dadurch entfallen teure Reinigungsverfahren, galvanische Nachbehandlungsverfahren können wirtschaftlich günstig durchgeführt werden; die Haftfestigkeit von danach galvanisch aufgetragenen Schichten ist ausgezeichnet. Schmiermitteltechnisch günstige Varianten der Umformverfahren ergeben sich besonders dann, wenn nach dem Kontaktieren des umzuformenden Werkstoffes mit einer Schmiermittelflüssigkeit ein Trocknungsprozeß durchgeführt und damit auf dem Umformgut eine feste Schmierstoffschicht ausgebildet wird. Derartige Schichten besitzen eine sehr hohe dynamische Viskosität, so daß auch bei schwer umformbaren Werkstoffen hohe Umformgeschwindigkeiten und -grade realisiert werden können und mehrere Umformstufen mit nur einem Schmiermittelauftrag möglich sind. Dabei sind je nach Material, Schwere des Umformgutes und Art des Umformverfahrens 3 bis 25 Umformstufen möglich.

Die Erfindung ist nachstehend an Hand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1

55

Ein durch mehrstufiges Ziehen umzuformender Stahldraht der Werkstoffqualität M 45 wird vor dem 1. Ziehstein durch ein Schmiermittelpulver gezogen, welches folgende Zusammensetzung aufweist:

44,0 Masse-% technisches Calciumstearat

27,0 Masse-% Dinatriumtetraborat

16,3 Masse-% Polyvinylalkohol

12,7 Masse-% Natriumsalz einer Oligo-alpha-methyl-styrol-dicarbonsäure (Mn: 680; Funktionalität:

Der mit diesem Schmiermittel behaftete Draht wird in 6 Ziehstufen von 5,5 mm an 2,0 mm Durchmesser gezogen.

### Beispiel 2

Ein pastenförmiges Schmiermittelkonzentrat folgender Zusammensetzung

10,5 Masse-% Kalkseife

4,8 Masse-% Natriumtetraborat

4,8 Masse-% Calciumcarbonat 2,5 Masse-% Polyvinylalkohol

1,4 Masse-% Natriumsalz einer Oligo-alpha-methyl-styrol-dicarbonsäure (Mn: 680; Funktionalität:

1,85)

Rest Wasser

wird auf 85°C erwärmt und unter mechanischer Einwirkung, beispielsweise hochtourigem Rühren, im Verhältnis 1:1 mit Wasser verdünnt. Mit dem erhaltenen Produkt wird Stahldraht der Werkstoffqualität X5 CrNi 18.10 im Durchlaufverfahren beschichtet und getrocknet und danach in 4 Ziehstufen von 4,0 mm and 2,0 mm Durchmesser gezogen.

13

## Beispiel 3

Auf einen umzuformenden Stahldraht der Werkstoffqualität 10 MnSi 6 wird ein Schmiermittel, das aus

8,2 Masse-% technischem Calciumstearat

4,1 Masse-% Dinatriumtetraborat

2,5 Masse-% Polyvinylalkohol

0,4 Masse-% Natriumsalz einer Oligo-alpha-methyl-styrol-dicarbonsäure (Mn: 680; Funktionalität:

1,85)

Rest Wasser

besteht, durch Kontaktieren mittels Tauchen und nachfolgendem Trocknen aufgebracht. Dabei ergibt sich eine Schmiermittelauflage von 15 g/m².

Der umzuformende Werkstoff wird mittels Ziehdüsen mehrstufig mit einer Gesamtquerschnittsabnahme von 82 % gezogen. Ohne den Zusatz des Salzes der Oligo-alpha-methylstyrol-dicarbonsäure kann der gleiche Werkstoff in derselben Weise mit einer Gesamtquerschnittsabnahme von nur 59 % gezogen werden.

#### Beispiel 4

Dieses Beispiel bezieht sich auf das Naßziehen eines Stahldrahtes mit einem Schmiermittel folgender zu Zusammensetzung:

5,0 Masse-% Kalkseife

0,5 Masse-% Natriumtetraborat

0,25 Masse-% Natriumsalz einer Oligo-alpha-methylstyrol-dicarbonsäure (Mn: 680; Funktionalität:

1,85)

40 5,0 Masse-% Natriumpolyphosphat

Rest Wasser

Mit diesem Schmiermittel wird Stahldraht der Werkstoffqualität M 10 in einem 2stufigen Schlußnaßzug von 0,6 mm an 0,5 mm Durchmesser gezogen. Der so hergestellte Draht wird ohne eine anschließende Reinigung für die Herstellung von Drahtglas verwendet.

45

50

#### Beispiel 5

Zur Vorbereitung der Umformung wird Umformgut in ein flüssiges Schmiermittel folgender Zusammensetzung getaucht:

5,0 Masse-% technisches Calciumstearat

2,5 Masse-% Natriumtetraborat 1,5 Masse-% Polyvinylalkohol

0,1 Masse-% Natriumsalz einer Oligo-alpha-methylstyrol-dicabonsäure (Mn: 560; Funktionalität: 1,92)

Rest Wasser

Nach dem vor der Umformung vorgenommenen Trocknen liegt auf dem Draht eine Schmiermittelauflage von 8,3 g/m² vor. Sofern größere oder kleinere Schmiermittelauflagen eingestellt werden sollen, kann dies in einfacher Weise über einen veränderten Gehalt an Natriumsalz der Oligo-alpha-methylstyroldicarbonsäure im flüssigen Schmiermittel erreicht werden. Dabei gelten folgende Zusammenhänge:

Gehalt an Natriumsalz der Oligo-alpha-methylstyrol-dicarbonsäure (Masse-%)	Schmiermittelauflage (g/m²)
0,01	11,3
0,05	9,7
0,4	6,0
0,7	4,5
1,0	3,6
1,4	2,9
2,0	4,4
2,5	6,7
3,5	12,0.

Das Schmiermittel kann vorteilhaft beispielsweise beim Ziehen von Draht und Rohren oder beim Kaltstauchen von Normteilen, wie Schrauben und Muttern, eingesetzt werden.

#### Beispiel 6

10

20

25

35

40

50

Ein auf seine Endabmessung gezogener Stahldraht der Werkstoffqualität C 15 Q wird im Durchlaufverfahren mit einem flüssigen Schmiermittel folgender Zusammensetzung beschichtet:

4 Masse-% technisches Calciumstearat

 $0,5 \; Masse-\% \qquad Natriumsalz \;\; einer \;\; Oligo-alpha-methylstyrol-dicarbons\"{a}ure \;\; (M_n: \;\; 560; \;\; Funktionalit\"{a}t:$ 

1,92)

12 Masse-% Natriumpolyphosphat

Rest Wasser.

Anschließend wird der erzeugte Schmiermittelüberzug getrocknet. Auf dem Draht verbleibt ein aus den im flüssigen Schmiermittel enthaltenen Substanzen bestehender fester Überzug, der einen unter normalen Lagerbedingungen ausreichenden mittelfristigen Korrosionsschutz bietet und der gleichzeitig einen Schmiermittelüberzug für das Weiterverarbeiten des Drahtes, beispielsweise für einen Kaltstauchvorgang oder ein Gewinderollen, darstellt.

Bei den Salzen der Oligo-alpha-methylstyrol-dicarbonsäuren handelt es sich um Salze verschiedener oligomerer Säuren, zu denen beispielsweise folgende tetramere alpha-Methylstyrol-dicarbonsäure mit einer Molekularmasse M = 562 gehört:

Synonyme Bezeichnungen dieser Verbindung sind:

- Tetra-alpha-methylstyrol-dicarbonsäure
- alpha-Methylstyroltetramer-dicarbonsäure
- 2,4,7,9-Tetramethyl-2,4,7,9-tetraphenyldekandisäure-(1,10)

#### Patentansprüche

- Schmiermittel für die Kaltumformung metallischer Werkstoffe, enthaltend Fett- oder Naphthensäuren und/oder deren Salze als Schmierstoff und ggf. anorganische und/oder organische Verbindungen als Zusätze, die als Dispergiermittel, Haftvermittler, Filmbildner, Hochdruckzusätze bzw. unter dynamischen Bedingungen als Viskositätsstabilisatoren dienen, dadurch gekennzeichnet,
- daß es zusätzlich Salze von Oligo-alpha-methylstyroldicarbonsäuren in einer Konzentration von 0,01 bis 30 Masse-% als Hochdruckzusatz sowie 0 bis 90 Masse-% Polyphosphat enthält.
  - 2. Schmiermittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es Salze von Oligo-alpha-methylstyroldi-

carbonsäuren mit einer mittleren Molekularmasse von 500 bis 800 enthält.

5

10

15

30

35

45

50

 Schmiermittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es Salze von Oligo-alphamethylstyroldicarbonsäuren der Formel I enthält,

HOOC  $\begin{array}{c} CH_3 \\ C - CH_2 \\ - n \end{array}$  (1),

wobei die Einheiten des Alpha-methylstyrols jeweils 1,1-, 1,2- oder 2,2-verknüpft sind und n so gewählt ist, daß die mittlere Molekularmasse 500 bis 800 beträgt.

4. Schmiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es Salze der Tetraalpha-methylstyroldicarbonsäure der Formel II enthält

- Schmiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Salze der Oligoalpha-methylstyroldicarbonsäuren Alkali- und/oder Erdalkalisalze sind.
- Schmiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es Salze von Oligoalpha-methylstyroldicarbonsäuren enthält, die eine Carboxylfunktionalität von 1,5 bis 2 aufweisen.
- Schmiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Salze der Oligo-alpha-methylstyroldicarbonsäuren 2 bis 10 Masse-% beträgt.
- 40 8. Schmiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Polyphosphats 30 bis 70 Masse-% beträgt.
  - Schmiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß dieses entweder in trockener Form oder mit einem Flüssigkeitsgehalt von 50 bis 98 Masse-%, der vorzugsweise aus Wasser besteht, im pastenförmigen bis flüssigen Zustand vorliegt.
  - 10. Schmiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß im Falle eines pastenförmigen oder flüssigen Zustandes des Schmiermittels die Konzentration der Salze der Oligoalpha-methylstyroldicarbonsäuren 0,005 bis 15 Masse-% beträgt.
  - 11. Schmiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß dieses im Falle eines pastenförmigen oder flüssigen Zustandes 0,1 bis 2,5 Masse-% Salze der Oligo-alpha-methylstyroldicarbonsäuren enthält.
- 12. Schmiermittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß dieses im Falle eines pastenförmigen oder flüssigen Zustandes und des Vorhandenseins von Polyphosphat 1,5 bis 15 Masse-% Polyphosphat enthält.

13. Verfahren zur Kaltumformung metallischer Werkstoffe unter Anwendung eines flüssigen Schmiermittels, das Fett- und Naphthensäuren und/oder deren Salze als Schmierstoff und ggf. anorganische und/oder organische Verbindungen als Zusätze enthält, die als Dispergiermittel, Haftvermittler, Filmbildner, Hochdruckzusätze bzw. unter dynamischen Bedingungen als Viskositätsstabilisatoren dienen, dadurch gekennzeichnet, daß ein Schmiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12 verwendet wird und der Umformprozeß entweder unmittelbar innerhalb eines mit diesem Schmiermittel hergerichteten Bades oder unter Ausnutzung einer auf das Umformgut aufgebrachten, vorzugsweise getrockneten Schmiermittelschicht durchgeführt wird.

#### 10 Claims

15

40

55

- 1. A lubricant for cold-working of metal materials and containing fatty or naphthenic acids and/or salts thereof as lubricating substances, optionally with additives in the form of inorganic and/or organic compounds for use as dispersing agents, primers, film-forming agents, high-pressure additives or viscosity stabilisers under dynamic conditions, the lubricant being characterised in that it additionally contains a high-pressure additive in the form of salts of oligo-alpha- methyl styrene dicarboxylic acids in a concentration of 0.01 to 30 % by mass and 0 to 90 % by mass of polyphosphate.
- A lubricant according to claim 1, characterised in that it contains salts of oligo-alpha-methyl styrene dicarboxylic acids with an average molecular weight of 500 to 800.
  - 3. A lubricant according to claim 1 or 2, characterised in that it contains salts of oligo-alpha-methyl styrene dicarboxylic acids of formula I:

$$_{30}$$
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000}$ 
 $_{1000$ 

- in which the alpha-methyl styrene units are each linked in the 1,1 or 1,2 or 2,2 position and n is chosen so that the average molecular weight is 500 to 800.
  - 4. A lubricant according to any of claims 1 to 3, characterised in that it contains salts of tetra-alpha-methyl styrene dicarboxylic acid of formula II:

- 50 5. A lubricant according to any of claims 1 to 4, characterised in that the salts of oligo-alpha-methyl styrene dicarboxylic acids are alkali metal and/or alkaline earth metal salts
  - 6. A lubricant according to any of claims 1 to 5, characterised in that it contains salts of oligo-alpha-methyl styrene dicarboxylic acids with 1.5 to 2 carboxyl groups.
  - 7. A lubricant according to any of claims 1 to 6, characterised in that the concentration of salts of oligoalpha-methyl styrene dicarboxylic acids is 2 to 10 % by mass.

- 8. A lubricant according to any of claims 1 to 7, characterised in that the concentration of polyphosphate is 30 to 70 % by mass.
- A lubricant according to any of claims 1 to 8, characterised in that it is either in dry form or in a pasty or liquid state containing 50 to 98 % of liquid, preferably water.
- 10. A lubricant according to any of claims 1 to 9, characterised in that if the lubricant is in a pasty or liquid state the concentration of salts of oligo-alpha-methyl styrene dicarboxylic acids is 0.005 to 15 % by mass.
- 11. A lubricant according to any of claims 1 to 10, characterised in that if the lubricant is in a pasty or liquid state, it contains 0.1 to 2.5 % by mass of salts of oligo-alpha-methyl styrene dicarboxylic acids.
- 12. A lubricant according to claim 10, characterised in that if the lubricant is in a pasty or liquid state and polyphosphate is present, the lubricant contains 1.5 to 15 % by mass of polyphosphate.
  - 13. A method of cold-working metal materials, using a liquid lubricant containing fatty or naphthenic acids and/or salts thereof as lubricating substances, optionally with additives in the form of inorganic and/or organic compounds serving as dispersing agents, primers, film-forming agents, high-pressure additives or viscosity stabilisers under dynamic conditions, characterised in that a lubricant according to any of claims 1 to 12 is used and the working process is carried out either directly in a bath containing the lubricant or by using a preferably dry layer of lubricant deposited on the material to be worked.

### Revendications

5

10

20

25

30

40

45

- 1. Lubrifiant pour la déformation à froid de matériaux métalliques, contenant comme lubrifiant des acides gras ou des acides naphténiques et/ou leurs sels et éventuellement comme additifs des composés inorganiques et/ou organiques servant de dispersants, d'agents d'adhérence, d'agents filmogènes, d'additifs haute pression ou, dans des conditions dynamiques, de stabilisateurs de viscosité, caractérisé en ce qu'il contient en plus des sels d'acides oligo-alpha-méthylstyrènedicarboxyliques à une concentration de 0,01 à 30 % en masse comme additifs haute pression, ainsi que 0 à 90% en masse de polyphosphate.
- 2. Lubrifiant selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient des sels d'acides oligo-alphaméthylstyrènedicarboxyliques d'une masse moléculaire moyenne de 500 à 800.
  - Lubrifiant selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il contient des sels d'acides oligo-alphaméthylstyrènedicarboxyliques de formule I

HOOC 
$$\frac{1_{C}^{CH_3}}{1_{C}^{C}-CH_2}$$
 соон (1),

- les unités d'alpha-méthylstyrène étant chaque fois raccordées en 1,1, 1,2 ou 2,2 et étant choisies pour que la masse moléculaire moyenne soit de 500 à 800.
  - 4. Lubrifiant selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il contient des sels d'acides tétraalpha-méthylstyrènedicarboxyliques de formule II

- 5. Lubrifiant selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les sels d'acides oligo-alphaméthylstyrènedicarboxyliques sont des sels de métaux alcalins et/ou de métaux alcalino-terreux.
- 6. Lubrifiant selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il contient des sels d'acides oligo-15 alpha-méthylstyrènedicarboxyliques ayant une fonctionnalité carboxyle de 1,5 à 2.
  - 7. Lubrifiant selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la concentration des sels d'acides oligo-alpha-méthylstyrènedicarboxyliques est de 2 à 10% en masse.
- 20 8. Lubrifiant selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la concentration de polyphosphate est de 30 à 70% en masse.
  - 9. Lubrifiant selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il se présente sous forme sèche ou sous forme pâteuse à liquide avec une teneur de 50 à 98% en masse d'un liquide qui est de préférence de l'eau.
  - 10. Lubrifiant selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que, dans le cas d'un lubrifiant à l'état pâteux ou liquide, la concentration des sels d'acides oligo-alpha-méthylstyrènedicarboxyliques est de 0,005 à 15% en masse.
  - 11. Lubrifiant selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il contient, dans le cas d'un lubrifiant à l'état pâteux ou liquide, 0,1 à 2,5% en masse de sels d'acides oligo-alpha-méthylstyrènedicarboxyliques.
- 12. Lubrifiant selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il contient, dans le cas du lubrifiant à l'état pâteux ou liquide, 1,5 à 15% en masse de polyphosphate.
- 13. Procédé pour la déformation à froid de matériaux métalliques en utilisant un lubrifiant liquide contenant comme lubrifiant des acides gras et des acides naphténiques et/ou leurs sels comme lubrifiant et éventuellement comme additifs des composés inorganiques et/ou organiques servant de dispersants, d'agents d'adhérence, d'agents filmogènes, d'additifs haute pression ou, dans des conditions dynamiques, de stabilisateurs de viscosité, caractérisé en ce qu'on emploie un lubrifiant selon l'une des revendications 1 à 12 et que le processus de déformation est exécuté soit directement dans un bain préparé avec ce lubrifiant, soit en utilisant une couche de lubrifiant, de préférence séchée, appliquée sur la pièce à déformer.

50

10

25

30

55